

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 592 051

(21) N° d'enregistrement national : 85 19117

(51) Int Cl⁴ : C 08 L 23/26; B 29 C 47/00, 47/02, 47/14,
49/04, 45/00; C 08 F 10/02, 210/16; C 08 K 5/14, 5/23.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

(22) Date de dépôt : 24 décembre 1985.

(71) Demandeur(s) : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBON-NAGES S.A. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Joël Audureau et Edouard Piecuch.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPi « Brevets » n° 26 du 26 juin 1987.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appartenus :

(74) Mandataire(s) : MM. Jean-Michel Lesne et Thierry Dubost.

(54) Compositions de polymères de l'éthylène, un procédé pour leur préparation et leur application à l'obtention d'articles industriels.

(57) Les compositions contiennent :

a. de 90 à 99,8 % en poids d'au moins un polymère modifié de l'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une α-oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ledit polymère contenant au moins 80 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène et,

b. de 0,2 à 10 % en poids d'au moins une phase polymérique B comprenant au moins un polymère contenant au moins 90 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α-oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 10 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène,

lesdites compositions ayant une viscosité limite mesurée comprise entre 1,5 et 100 fois leur viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires.

Leur procédé de préparation consiste à modifier un polymère A contenant au moins 80 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène et au plus 20 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α-oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, au moyen d'au moins un initiateur de radicaux libres mis en présence dudit polymère A à une température supérieure à la température de fusion dudit polymère A pendant une durée supérieure ou égale au dixième du temps de demi-vie dudit

initiateur à la température considérée et est caractérisée en ce que l'initiateur de radicaux libres est, préalablement à sa mise en présence du polymère A, dispersé dans au moins une phase polymérique B présente en quantité telle que sa proportion dans la composition résultante soit comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

Application à l'obtention d'articles industriels par transformation desdites compositions par une technique choisie parmi l'extrusion-soufflage, l'extrusion par filière plate, l'injection et l'enduction.

FR 2 592 051 A1

D

La présente invention concerne des compositions de polymères de l'éthylène, un procédé pour leur préparation et leur application à l'obtention d'articles industriels.

Il est connu de polymériser l'éthylène sous très haute pression et à température élevée en présence d'un initiateur de radicaux libres. On obtient de cette façon un polymère connu sous le nom de polyéthylène basse densité radicalaire. Quel que soit son indice de fluidité, ce polymère fait généralement preuve d'une étirabilité passable lors de la confection de gaine tubulaire et d'une médiocre résistance au déchirement. En revanche, il permet d'obtenir une bonne stabilité de la bulle lors de l'extrusion-soufflage et il possède une processabilité excellente ; la processabilité est définie comme d'une part l'absence de rupture prématurée de l'extrudat ("melt fracture") et d'autre part la puissance consommée lors de l'extrusion.

Des améliorations substantielles à l'étirabilité et à la résistance au déchirement ont été apportées en préparant des copolymères d'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone comme le propylène et le butène-1 en présence d'un système catalytique de type Ziegler. Cependant on constate, lors de leur extrusion-soufflage, une certaine instabilité de la bulle, une tendance spontanée à l'agrandissement des trous en cas de perforation de la bulle et une tendance à la rupture prématurée de l'extrudat.

On connaît par ailleurs par le document FR-A-2519007 des copolymères modifiés de l'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comprenant de 0,5 à 10 % en moles de motifs dérivés de l'adipate α -oléfine, caractérisés en ce que leur viscosité limite mesurée est comprise entre 1,5 et 10 fois leur viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires. Un procédé pour préparer ces copolymères modifiés consiste à mettre le copolymère en présence de 0,01 à 1 millimole par kilogramme de copolymère d'au moins un initiateur de radicaux libres à une température de 220 à 320°C pendant une durée de 5 à 200 secondes, dans une machine de transformation telle qu'une extrudeuse.

Les copolymères modifiés obtenus par ce procédé sont entièrement solubles et extractibles par les solvants habituels des polyoléfines, tels que notamment le trichlorobenzène et le xylène. Cependant on a constaté que les films préparés par extrusion-soufflage à partir de ces copolymères modifiés présentent de légers défauts qui ne peuvent être détectés que par des moyens analytiques très performants. Ainsi, par étude en lumière polarisée, apparaissent quelques défauts de surface dus à la présence de microparticules gélifiées qu'il était impossible de détecter par un simple test de

solubilité et d'extraction par les solvants habituels. On a constaté d'autre part que l'utilisation de quantités d'initiateurs de radicaux libres supérieures à 1 millimole par kilogramme de copolymère conduit à la présence de gels (c'est-à-dire de particules non extractibles par les solvants habituels) en quantité telle que les copolymères modifiés obtenus sont soit impossibles à mettre en oeuvre par la technique d'extrusion-soufflage, soit transformables en films présentant des défauts rédhibitoires pour leurs qualités d'usage.

On a maintenant trouvé possible d'obtenir des polymères modifiés de propriétés améliorées, en particulier conduisant à des films ne présentant pas de défauts de surface après étude en lumière polarisée, en mettant en présence le polymère et l'initiateur de radicaux libres dans les conditions de la présente invention.

La présente invention a pour objet des compositions contenant :

- 15 a) de 90 à 99,8 % en poids d'au moins un polymère modifié de l'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ledit polymère contenant au moins 80 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène et,
- 20 b) de 0,2 à 10 % en poids d'au moins une phase polymérique comprenant au moins un polymère contenant au moins 90 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 10 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène,

lesdites compositions ayant une viscosité limite mesurée comprise entre 1,5 et 100 fois leur viscosité limite calculée à partir de la distribution des 25 masses moléculaires.

Le polymère modifié de l'éthylène a par rapport au polymère dont il dérive une masse moléculaire moyenne et une viscosité supérieures et un indice de fluidité inférieur.

Le polymère entrant dans la constitution de la phase polymérique 30 peut être notamment le polypropylène (particulièrement le polypropylène isotactique), le polybutène-1, le poly(méthyl-4-pentène-1), un poly(propylène-éthylène) ou un poly(butène-1-éthylène) contenant au moins 90 % en moles de motifs dérivés respectivement du propylène ou du butène-1, un poly(propylène/butène-1/éthylène) contenant moins de 10 % en moles de motifs dérivés 35 de l'éthylène ou un poly(propylène-butène-1).

Les notions de viscosité limite mesurée η_m^c et de viscosité limite calculée η_c^c utilisées ici sont celles définies dans le document FR-A-2.519.007.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication 40 des compositions décrites ci-dessus par modification d'un polymère

(A) contenant au moins 80 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène et au plus 20 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, au moyen d'au moins un initiateur de radicaux libres mis en présence dudit polymère (A) à une température supérieure à la température de fusion dudit polymère (A) pendant une durée supérieure ou égale au dixième du temps de demi-vie dudit initiateur à la température considérée, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est, préalablement à sa mise en présence du polymère (A), dispersé dans au moins une phase polymérique (B) comprenant au moins un polymère contenant au moins 90 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 10 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, ladite phase (B) étant présente en quantité telle que sa proportion dans la composition résultante soit comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

Les polymères (A) sont bien connus et peuvent être obtenus par tout moyen connu consistant à polymériser l'éthylène ou à copolymériser l'éthylène avec au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, par exemple en présence d'un système catalytique de type Ziegler comprenant au moins un catalyseur à base de métal de transition des groupes IVB à VIB de la Classification Périodique et au moins un activateur comprenant un hydrure et/ou un dérivé organométallique d'un métal des groupes IA à IIIA de la Classification Périodique. La (co)polymérisation peut ainsi être effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C, sous une pression comprise entre 1 et 200 bars, en phase gazeuse (en lit fluidisé ou agité), en solution ou en suspension dans un hydrocarbure liquide inerte ayant au moins 6 atomes de carbone. La (co)polymérisation peut également être effectuée à une température comprise entre 160°C et 350°C, sous une pression comprise entre 200 et 2500 bars, le temps de séjour du système catalytique dans le réacteur de polymérisation étant compris entre 2 et 100 secondes. La (co)polymérisation peut être effectuée en présence d'un agent de transfert, tel que par exemple l'hydrogène, dans une proportion allant jusqu'à 2 % en moles. Les polymères (A) ont une densité généralement comprise entre 0,90 et 0,97.

Parmi les initiateurs de radicaux libres convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut citer notamment :

- les composés peroxygénés tels que par exemple les peroxydes, les persthers, les hydroperoxydes,
- les composés diazoïques tels un 2,2'-azo-bis(acyloxyalcano) comme le 2,2'-azo-bis(acétoxypropane), le 2,2'-azo-bis(2-acétoxy-4-méthylpentane), ou tel le 1,1'-azo-bis(1-formyloxycyclohexane), et

- 5 - les hydrocarbures possédant des liaisons carbone-carbone labiles tels que par exemple des diaryldialkylalcanes, comme le 2,3-diphényl-2,3-diméthylbutane (couramment désigné sous l'appellation biscumyle) ou le 3,4-diphényl3,4-diméthylhexane.

La dispersion de l'initiateur dans la phase polymérique est réalisée par tout moyen connu, choisi en fonction de l'état physique des constituants et/ou du dispositif choisi pour mettre en présence la dispersion d'initiateur avec le polymère (A). S'il est nécessaire de chauffer la phase polymérique (B), on opère avantageusement par malaxage à une température telle que l'initiateur de radicaux libres ne se décompose pas ou ne soit que faiblement altéré. La dispersion obtenue est ensuite mise en présence du polymère (A), avantageusement dans une machine de transformation des polymères, telle qu'un malaxeur ou une extrudeuse mono-vis ou bi-vis.

15 Cette mise en présence peut être réalisée selon un processus discontinu : le polymère (A) se présentant sous la forme de poudre de granulométrie comprise entre 1 et 500 μm ou de granulés est alors introduit dans la machine de transformation simultanément avec la dispersion d'initiateur; la dispersion d'initiateur peut être aussi préalablement homogénéisée avec 20 le polymère (A) par exemple par mélange de poudre ou de granulés, le mélange homogène étant ensuite introduit dans la machine de transformation.

Cette mise en présence peut également être réalisée en continu sans que le polymère (A) soit au préalable isolé. On opère alors de la façon suivante : l'extrudeuse principale qui reçoit le polymère contenu dans le séparateur basse-pression d'une unité de polymérisation est munie d'une extrudeuse latérale alimentée en dispersion d'initiateur. L'extrudeuse latérale est chauffée et la dispersion est introduite dans l'extrudeuse principale dans laquelle elle se mélange au polymère (A). L'une et/ou l'autre de ces extrudeuses sont de préférence du type bi-vis. L'extrudeuse latérale peut 30 être remplacée par une pompe à engrenages. Le polymère modifié qui s'écoule de l'extrudeuse principale peut ensuite être façonné de la même manière qu'un polymère non modifié.

La phase polymérique (B) contient avantageusement pour 100 parties en poids, de 0,02 à 10 parties en poids de l'initiateur de radicaux libres. 35 La quantité choisie dépend du taux de modification que l'on souhaite apporter audit polymère (A) et de la masse moléculaire de l'initiateur.

L'homogénéisation de quantités supérieures à 10 parties pour 100 est en effet difficile à réaliser.

Les polymères modifiés obtenus selon l'invention présentent par rapport aux polymères dont ils sont issus :

- 5 - un indice de fluidité IF₂ (mesuré à 190°C sous 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238-73) très sensiblement diminué,
- un rapport des indices de fluidité (RIF) mesurés selon la norme ci-dessus respectivement sous 21,6 kg et 2,16 kg, très sensiblement augmenté.
- une facilité de mise en oeuvre au moins égale, malgré la diminution de 10 l'indice de fluidité IF₂, et améliorée dans certaines applications.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des polymères modifiés transformables en films d'épaisseur comprise entre 7 et 500 µm selon les techniques habituelles d'extrusion-soufflage ou d'extrusion au moyen d'une filière plate. Les films ainsi obtenus présentent une résistance à 15 l'impact nettement augmentée. Ils présentent également un bel état de surface caractérisé, après étude en lumière polarisée, par l'absence totale de microparticules gélifiées. Pour cette application on utilise avantageusement un polymère (A) ayant un indice de fluidité IF₂ compris entre 0,5 et 10 dg/min. Les polymères modifiés acquièrent, par le procédé selon l'invention, 20 un indice de fluidité généralement compris entre 0,05 et 4 dg/min.

Le procédé selon l'invention permet aussi de modifier des polymères ayant des indices de fluidité IF₂ plus élevés, généralement compris entre 10 et 1000 dg/min. Les polymères modifiés acquièrent, par le procédé selon l'invention, un indice de fluidité généralement compris entre 0,5 et 150 dg/min. Les polymères ainsi modifiés trouvent une application intéressante 25 dans la fabrication de pièces moulées par injection. Dans ce cas, à masse volumique et à indice de fluidité identiques, l'injectabilité (telle que définie ci-après) d'un polymère modifié selon l'invention est, de façon surprenante, supérieure à celle d'un polymère (A) non modifié. En particulier il est possible, et c'est là un avantage supplémentaire de la présente 30 invention, de diminuer significativement la température d'injection pour injecter le polymère selon le même débit.

Les exemples suivants ont pour but d'illustrer l'invention de façon non limitative.

35 EXEMPLES 1 à 16

Les polymères ci-après dénommés A₁ à A₆, sont des copolymères

éthylène/ α -oléfine dont les principales caractéristiques (nature et teneur de l' α -oléfine, densité ρ , indice IF₂, rapport RIF) figurent au tableau I ci-après. Dans ce même tableau figure la résistance à l'impact, exprimée en grammes et mesurée (selon la norme ASTM D 1709) sur un film d'épaisseur 50 μm obtenu par extrusion-soufflage à partir dudit polymère. Le polymère A₇ est un homopolymère de l'éthylène.

TABLEAU I

10	(A)	Motifs constitutifs en % en moles				ρ	IF ₂	RIF	R.I.
		C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₆ H ₁₂				
15	A ₁	96	-	4	-	0,918	0,8	26,4	170
	A ₂	95,5	-	4,5	-	0,918	2,2	28	140
	A ₃	98,25	-	1,75	-	0,934	1,4	24,1	88
	A ₄	92,8	1,7	5,5	-	0,911	1,0	26	460
	A ₅	95,7	-	-	4,3	0,931	0,9	25,7	170
	A ₆	96,2	-	3,8	-	0,921	20	*	**
	A ₇	100	-	-	-	0,957	15	*	**

* IF₂₁ n'est pas mesurable pour ces produits.

** non significatif

On utilise, en tant que phase polymérique (B) :

- 25 - un polypropylène isotactique commercialisé sous la marque "NORSOPRYL FM 6020", ci-après dénommé B₁, ou bien
 - un copolymère butène-1/éthylène, comprenant environ 2 % en moles de motifs éthylène, commercialisé sous la marque "VITRON 1200 S", ci-après dénommé B₂.
- 30 On utilise l'un des initiateurs de radicaux libres (I) suivants :
 - le 2,2'-azo-bis(acétoxypropane), ci-après dénommé I₁ (temps de demi-vie : 1 min. à 270°C, 1 h. à 215°C.)
 - le 2,2'-azo-bis(2-acétoxy-4-méthylpentane), ci-après dénommé I₂ (temps de demi-vie : 1 min. à 260°C, 1 h. à 179°C.)
 35 - le 1,1'-azo-bis(1-formyloxy-cyclohexane), ci-après dénommé I₃ (temps de demi-vie : 1 min. à 260°C, 1 h. à 189°C.)
 - le 2,3-diphényl-2,3-diméthylbutane (ou bis-cumyle), ci-après dénommé I₄, (temps de demi-vie : 1 min. à 300°C, 1 h. à 230°C.)

Les dispersions d'initiateurs de radicaux libres dans les phases polymériques ont été réalisées dans un malaxeur bi-vis à l'état fondu, pen-

dant une durée inférieure au dixième du temps de demi-vie de l'initiateur (mesuré par analyse enthalpique différentielle en solution à 0,1% en poids dans le benzène) à la température choisie pour effectuer la dispersion. A la 5 sortie de l'extrudeuse, la dispersion est transformée en granulés.

Les compositions de ces dispersions figurent au tableau II ci-après (les proportions sont exprimées en % en poids).

TABLEAU II

10	Dispersion	Phase (B)		Initiateur			
		B ₁	B ₂	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄
15	P ₁	99,5	-	0,5	-	-	-
	P ₂	97,5	-	2,5	-	-	-
	P ₃	98,7	-	1,3	-	-	-
	P ₄	-	99,5	0,5	-	-	-
	P ₅	-	97,5	2,5	-	-	-
	P ₆	-	97,5	-	2,5	-	-
	P ₇	-	97,5	-	-	2,5	-
	P ₈	97,5	-	-	-	-	2,5

Dans une extrudeuse mono-vis on introduit par l'entrée principale un mélange à sec de polymère (A) et de dispersion d'initiateur dans la phase 25 (B). Le rapport pondéral (B)/(A), exprimé en pourcent, figure dans le tableau III pour chaque exemple. La température de l'extrudeuse (température de sortie matière) est comprise entre 250 et 290°C. Le temps de contact dans l'extrudeuse est de 240 s. Le polymère modifié extrudé est ensuite granulé.

On a déterminé sur ces granulés :

- 30 - la viscosité limite η_0^m mesurée à 190°C à l'aide de la balance rhéomètre décrite dans le brevet français n° 1.462.343 et exprimée en poises,
 - le rapport η_0^m/η_0^c ,
 - l'indice de fluidité IF₂ exprimé en dg/min et mesuré selon la norme ASTM D 1238-73 sous 2,16 kg, et
 - 35 - le rapport des indices de fluidité (RIF) sous 21,6 kg et 2,16 kg.
- Les valeurs obtenues figurent également au tableau III.

Les granulés ont été transformés par extrusion-soufflage en films de 50 μm d'épaisseur sur lesquels on a mesuré la résistance à l'impact (RI) selon la norme ASTM D 1790-67, exprimée en grammes dans le tableau III.

TABLEAU III

Exemple	(A)	Dispersion	(B)/(A)	Polymère modifié obtenu				
				η_c^m	η_c^m/η_a^c	IF ₂	RIF	RI
1	A ₁	P ₂	1,5	$3,5 \cdot 10^6$	35	0,1	100	340
2	A ₁	P ₅	1,5	$4 \cdot 10^6$	40	0,1	100	310
3	A ₄	P ₂	1,5			0,12	90	730
4	A ₃	P ₂	1,5	$5,5 \cdot 10^6$	70	0,06	161	110
5	A ₅	P ₂	1,3			0,1	102	230
6	A ₂	P ₂	1,5			0,58	48	220
7	A ₂	P ₃	3			0,54	51	300
8	A ₁	P ₂	0,25	$3 \cdot 10^5$	4	0,4	39	200
9	A ₁	P ₂	0,5	$5,1 \cdot 10^5$	4,6	0,2	60	260
10	A ₁	P ₂	0,85	$2,5 \cdot 10^6$	31,5	0,16	73	310
11	A ₁	P ₂	1			0,15	80	340
12	A ₁	P ₄	7,5	$2,6 \cdot 10^6$	26	0,13	66	220
13	A ₁	P ₃	1,5			0,32	48	280
14	A ₁	P ₆	1,5			0,2	64	400
15	A ₁	P ₈	1,5	$4,7 \cdot 10^5$	4,7	0,35	50	320
16	A ₂	P ₂	3	$2,5 \cdot 10^6$	50	0,38	64	

EXEMPLES 17 à 20 (comparatifs)

On réalise par malaxage en extrudeuse mono-vis des compositions contenant un polymère (A) et une phase (B), sans initiateur de radicaux libres. Leurs proportions respectives, exprimées en % en poids, et les résultats des mesures effectuées sur les compositions obtenues figurent au tableau IV.

TABLEAU IV

Exemple	Polymère (A)		Phase (B)		IF ₂	RIF	RI
17	A ₂	97,0	B ₁	3,0	2,15	25	80
18	A ₁	98,5	B ₁	1,5	1	26	204
19	A ₁	98,5	B ₂	1,5	1	26	161
20	A ₁	92,5	B ₂	7,5	0,9	33	155

EXEMPLES 21 à 23

On utilise ici le polymère A₆ dont les principales caractéristiques figurent au tableau I ci-dessus, et qui constitue l'exemple comparatif 21.

Ce polymère est modifié, dans les conditions opératoires des exemples 1 à 16 ci-dessus, au moyen de la dispersion P₂. Le rapport pondéral (B₁)/(A₆), exprimé en pourcent, figure au tableau V pour chaque exemple. Sur le polymère modifié, on mesure :

- 10 - l'indice IF₂ et le rapport RIF comme définis précédemment,
- l'injectabilité INJ mesurée en adaptant la norme ASTM D-1329 comme suit : on utilise une presse horizontale et une température du moule-spirale de 50°C. L'injectabilité est la longueur (exprimée en mm) de la spirale obtenue après injection de matière à 230°C.
- 15 - la contrainte au seuil d'écoulement dans le sens longitudinal (CSE) mesurée selon la norme ASTM D 638-80 et exprimée en daN/cm², et
- la tenue à l'impact IMP exprimée en joules à 23°C et mesurée au moyen d'un impactomètre ROSAND PRECISION, avec une masse tombante de 10 kg à une vitesse de 4,4 m/s, sur un échantillon de 1,7 mm d'épaisseur.

EXEMPLES 24 à 26

On utilise un homopolymère de l'éthylène A₇ dont les principales caractéristiques figurent au tableau I ci-dessus et qui constitue l'exemple comparatif 24. Ce polymère est modifié dans les conditions décrites aux exemples 1 à 16 en utilisant la dispersion P₂. Le rapport pondéral (B₁)/(A₇), exprimé en pourcent, figure au tableau V pour chaque exemple. On mesure sur les polymères modifiés l'indice IF₂ et l'injectabilité INJ, dans les conditions mentionnées aux exemples 21 à 23.

Les résultats obtenus figurent au tableau V.

TABLEAU V

Exemple	(B)/(A)	IF ₂	RIF	INJ	CSE	IMP
30 35	21	0	20	600	80	2,3
	22	3	3,8	500	100	3,1
	23	8	0,8	425	160	4,5
	24	0	15	520		
	25	2	2,6	43	430	
	26	4	0,7	75	390	

EXEMPLE 28

On réalise l'enduction d'un film d'aluminium en continu dans les conditions suivantes. Le polymère A6, déjà décrit ci-dessus, a été modifié, dans les conditions des exemples 1 à 16, au moyen de 5% en poids de dispersion P₂ (le polymère modifié acquiert un indice de fluidité IF₂= 6 dg/min.) puis extrudé et transformé en film au moyen d'une filière plate. La température de la matière à la sortie de la filière est d'environ 310°C. Le film obtenu est déposé en continu sur une feuille d'aluminium, déroulée en continu à partir d'une bobine à la vitesse de 100 m/min, à raison d'environ 10 35 g/m². La résistance au pelage, mesurée selon la norme ASTM D 903-49 (largeur de l'éprouvette : 15 mm) est égale à 504 g.

EXEMPLE 29 (comparatif)

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 28, on a enduit un film d'aluminium au moyen d'un polymère d'éthylène obtenu par voie radicalaire 15 ayant même densité et même indice de fluidité.

On a mesuré une résistance au pelage de 234 g.

REVENDICATIONS

1. Compositions de polymères modifiés de l'éthylène caractérisées en ce qu'elles contiennent :

- 5 a) de 90 à 99,8 % en poids d'au moins un polymère modifié de l'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ledit polymère contenant au moins 80 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène et,
- 10 b) de 0,2 à 10 % en poids d'au moins une phase polymérique comprenant au moins un polymère contenant au moins 90 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 10 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène,
lesdites compositions ayant une viscosité limite mesurée comprise entre 1,5 et 100 fois leur viscosité limite calculée à partir de la distribution des 15 masses moléculaires.

2. Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le polymère entrant dans la composition de la phase polymérique est le polypropylène.

3. Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que 20 le polymère entrant dans la composition de la phase polymérique est un poly(butène-1-éthylène).

4. Procédé de fabrication de compositions selon l'une des revendications 1 à 3 par modification d'un polymère (A) contenant au moins 80 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène et au plus 20 % en moles de motifs 25 dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, au moyen d'au moins un initiateur de radicaux libres mis en présence dudit polymère (A) à une température supérieure à la température de fusion dudit polymère (A) pendant une durée supérieure ou égale au dixième du temps de demi-vie dudit initiateur à la température considérée, caractérisé en ce que 30 l'initiateur de radicaux libres est, préalablement à sa mise en présence du polymère (A), dispersé dans au moins une phase polymérique (B) comprenant au moins un polymère contenant au moins 90 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 10 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, ladite phase (B) étant présente en 35 quantité telle que sa proportion dans la composition résultante soit comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la mise en présence est réalisée dans une machine de transformation des polymères.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la phase polymérique (B) contient, pour 100 parties en poids, de 0,02 à 10 parties en poids de l'initiateur de radicaux libres.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est choisi parmi les composés peroxygénés, les composés diazoïques et les hydrocarbures possédant des liaisons carbone-carbone labiles.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé diazoïque est un 2,2'-azo-bis(acyloxyalcane).

9. Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 3 ou obtenue selon l'une des revendications 4 à 8, à l'obtention d'articles industriels par transformation desdites compositions par une technique choisie parmi l'extrusion-soufflage, l'extrusion par filière plate, l'injection et l'enduction.

15